Münster 1936 No 19 Phil DiSS

Physik

Über die Adsorption von Gasen an Silber und Bleichlorid bei geringen Drucken

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität
zu Münster

vorgelegt von

Josef Hülsermann
aus Gelsenkirchen-Buer

1936

Druck: Heinrich Buschmann, Münster i. W., Drubbel 17-18

Tag der mündlichen Prüfung: 30. März 1935
Dekan: Herr Prof. Dr. J. Trier
Referent: Herr Priv.-Doz. Dr. F. Durau
Korreferent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. C. Schmidt

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen und Naturwissenschaftlichen Fakultät der Westfälischen Wilhelms-Universität zu Münster i. W.

Meinem verehrten Lehrer
Herrn Studienrat Dr. Wilhelm Stuff
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547203_0207

1. Einleitung.

Die Frage nach der Struktur der Adsorptionsschicht ist immer noch nicht geklärt. Bei porösen Adsorbentien wie Kohle, Kieselsäuregel sind Adsorptionsmessungen infolge der starken Gasbindung zwar leicht anzustellen, dagegen ist ihre theoretische Deutung schwer auszuführen. Es wird dies durch eine Reihe von Faktoren bedingt.

Von einem Adsorbens muß man fordern, daß es frei von festen und gasförmigen Verunreinigungen und in physikalischer und chemischer Hinsicht definiert ist.[1]) Bei der Kohle lassen sich diese Forderungen infolge ihrer Herstellungsweise,[2]) bei der feste Stoffe zurückbleiben und es fraglich ist, ob die freiwerden Gase vollständig entfernt werden können, nicht erfüllen. Stellt man aus Salzen Metallpulver durch Reduktion mit Wasserstoff her, so besteht die Gefahr, daß das Salz nicht vollständig reduziert wird und vorhandene feste und gasförmige Verunreinigungen nicht entfernt werden können.[3]) Diese vermögen die Art der Gasbindung zu ändern. Während N_2 von einem mit H_2 reduzierten Eisenpulver chemisch gebunden wird, — wenn auch langsam und in sehr geringem Betrage — adsorbiert ein unter N_2 hergestelltes Eisenpulver dieses Gas rein.[4]) Bekanntlich läßt sich aus dem Kieselsäuregel, das infolge seines porösen Charakters eine große Oberfläche besitzt, das Wasser nicht vollständig entfernen, das auf die Adsorptionsmessungen einen großen Einfluß haben kann.[5]) Entgast man bei hoher Temperatur, so leidet das Adsorptionsvermögen des Kieselsäuregels durch Zusammensintern beträchtlich.

---

[1]) F. Durau. Z. f. Phys. 37. 419. 1926.
F. Durau u. C. H. Teckentrup. Ann. d. Phys. 12. 927. 1932.
F. Durau u. H. Franßen. Z. f. Phys. 89. 757. 1934.
F. Durau u. A. Horn, Naturwissenschaften. 28. 528. 1933.

[2]) O. Blüh und N. Stark, Die Adsorption, Sammlung Vieweg S. 75. Goetz, Physik und Technik des Hochvakuums, Braunschweig 1926, S. 122. Dushman, Hochvakuumtechnik, Berlin 1926, S. 168.

[3]) H. S. Taylor u. R. M. Burns, Journ. Amer. Chem. Soc. 43, 1273, 1921. N. Nikitin, Z. f. anorg. u. allg. Chem. 154, 130, 1926

[4]) F. Durau und C. H. Teckentrup. loc. cit.

[5]) Mac. J. Gavack und W. A. Patrick, Journ. Amer. Chem. Soc. 42, 946, 1920.

Von einem Adsorbens muß man weiter verlangen, daß seine Oberflächenbeschaffenheit einwandfrei ist und reproduziert werden kann. Es ist augenscheinlich, daß bei den oben erwähnten Adsorbentien diese Forderung schwer zu erfüllen ist. Bei der Herstellung der Adsorbentien ist die Aufgabe zu lösen, daß die Oberfläche nur aus dem untersuchten Stoff besteht und die Elementarbausteine eine gleichmäßige Anordnung an der Oberfläche besitzen. Bei der Erzeugung des Adsorbens muß man vermeiden, daß es mit der Luft in Berührung kommt, da es mit ihren Bestandteilen reagieren kann und sich mit den Reaktionsprodukten bedeckt. Versuche haben gezeigt, daß ein Adsorbens ein anderes Verhalten in Bezug auf die Gasbindung besitzt, je nachdem, ob es mit der Luft in Berührung gekommen war oder nicht. So wird CO von einer unter N_2 hergestellten Eisenoberfläche rein adsorbiert, während ein an Luft erzeugtes Eisenpulver CO dazu noch chemosorbiert.[6]) Es ist zu erwarten, daß bei der Adsorption eines Adsorptivs an einem in chemischer und physikalischer Hinsicht definierten Adsorbens von einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit die Beziehungen zwischen den Eigenschaften des Adsorbens und Adsorptivs ausgeprägter in Erscheinung treten werden.

Für die Beantwortung der Frage nach der Struktur der Adsorptionsschicht ist die Kenntnis der Oberflächengröße des verwandten Adsorbens erforderlich. Die Lösung dieser Aufgabe ist bei porösen Adsorbentien eine recht schwierige. Selbst bei kompakten Materialien mit geometrisch ausmeßbarer Oberfläche wird die geometrisch bestimmte Oberfläche wegen der molekularen Rauhigkeiten nicht mit der wahren Oberfläche übereinstimmen. Dazu ist bei einem porösen Adsorbens zu befürchten, daß in den engen Poren eine Kapillarkondensation stattfindet, die den Verlauf der eigentlichen Adsorptionsisothermen verändert.

Eine Reihe von Arbeiten, die auf Veranlassung des Herrn Privatdozenten Dr. Durau ausgeführt worden sind, hat sich mit der Aufgabe beschäftigt, Adsorbentien, die den eben genannten Anforderungen genügen, herzustellen und an ihnen die Gasbindung zu untersuchen. In wieweit die gegen die porösen Adsorbentien gemachten Einwände vermieden worden sind, wird in dieser Untersuchung weiter unten dargelegt werden. Als Adsorbentien wurden in dieser Abhandlung Silber und Bleichlorid verwandt. An dem unter N_2 gefrästen Silberpulver wurden Adsorptionsmessungen in Abhängigkeit von Druck und Temperatur mit einer Versuchsapparatur ausgeführt, bei der Fett- und Quecksilberdämpfe vollständig vermieden worden sind. Während die Oberfläche des Silberpulvers durch Auszählung

[6]) F. Durau und C. H. Teckentrup, loc. cit.

und Abwägung der Pulvermenge nur nach unten abgeschätzt werden konnte, wurde die Temperaturabhängigkeit der Adsorption von Propan C_3H_8 an unter N_2 hergestellten Bleichloridkugeln untersucht, deren Oberfläche sowohl geometrisch ausgemessen wie auch nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk [7]) bestimmt wurde.[8]) Bei diesen Messungen wurde im Gegensatz zu den Silberversuchen eine Apparatur benutzt, bei der die Druckmessungen an einem Mc Leod-Manometer erfolgten und bei der gefettete Hähne und Schliffe verwandt wurden. Um nach Möglichkeit die Fett- und Quecksilberdämpfe vom Adsorbens fern zu halten, wurde kurz vor dem Adsorptionsgefäß eine Kühlschlange angebracht, die sich mit dem Adsorptionsgefäß auf gleicher Temperatur befand. Es galt, die Frage nach der Struktur der Adsorptionsschicht, besonders nach der Zahl der adsorbierten Schichten bei Drucken unterhalb 5 mm Hg zu untersuchen, da in diesem Druckbereich einfache und übersichtliche Verhältnisse wie Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge zu erwarten sind.

2. Herstellung des Silberpulvers.

Um aus einem Metall ein Adsorbens von einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit zu erzeugen, ist die Herstellung unter einem Gase vorzunehmen, das mit dem Metall nicht reagiert. F. Durau [9]) hat beobachtet, daß die Luft selbst vom Silber bei Zimmertemperatur allmählich chemosorbiert wird, sodaß Luft bei der Erzeugung der Silberoberfläche fernzuhalten ist. Um aus einem kompakten Metall eine Adsorbensoberfläche von genügender Größe zu erhalten, haben F. Durau und C. H. Teckentrup [10]) und A. Raters [11]) Eisen bzw. Blei und Zinn unter Stickstoff zersägt. Die von ihnen benutzte Versuchsapparatur hatte den Nachteil, daß die Luft durch Stickstoff verdrängt werden mußte. F. Durau und H. Franßen [12]) und W. Ilse konstruierten eine Fräsapparatur, die vor ihrer Inbetriebnahme zuerst evakuiert und dann mit Stickstoff gefüllt werden konnte, wobei während des Fräsens, ebenso wie bei der von F. Durau und C. H. Teckentrup konstruierten Apparatur ein Stickstoffüberdruck gegenüber der Atmosphäre bei der Herstellung des Pulvers herrschte. Noch weiter gingen F. Durau und H. Franßen,[13]) die eine Fräsapparatur bauten, mit der ein Metallpulver im Hochvakuum hergestellt werden konnte. Da mit dieser

[7]) Paneth und Vorwerk, Z. f. phys. Chem. 101, 445, 1922.
[8]) F. Durau und G. Tschoepe, erscheint demnächst.
[9]) F. Durau, Z. f. Phys. 37, 419, 1926.
[10]) F. Durau und H. Teckentrup loc. cit.
[11]) A. Raters, Diss. Münster.
[12]) F. Durau und H. Franßen loc. cit.
[13]) F. Durau und H. Franßen loc. cit.

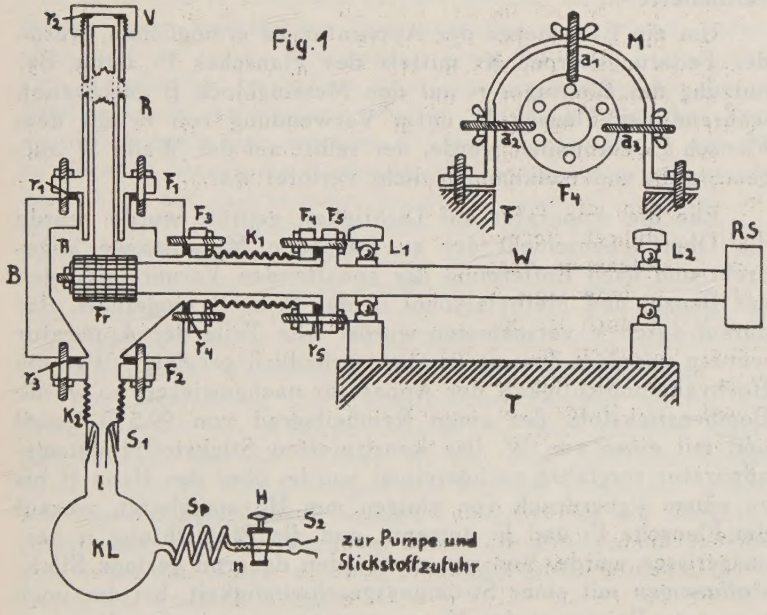
Apparatur nur in langer Zeit ein Pulver von genügend großer Oberfläche herzustellen war und die Apparatur von W. Ilse wegen der fettlosen Lagerung der rotierenden Welle den mechanischen Beanspruchungen beim Fräsen harter Metalle nicht gewachsen war, wurde das Silberpulver mit der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur unter Stickstoff hergestellt. Dieses Verfahren liefert nur dann ein einwandfreies Adsorbens, wenn Stickstoff von Silber rein adsorbiert wird, sodaß er schon durch Evakuieren bei Zimmertemperatur von der Oberfläche entfernt werden kann. Für die Richtigkeit dieser Annahme sprechen Adsorptionsmessungen von F. Durau,[14]) nach denen für Stickstoff eine reversible Adsorption folgt. Da an einem im Hochvakuum erzeugten Kupferpulver eine reine Adsorption gefunden wurde,[13]) ist der Schluß berechtigt, daß dies erst recht bei dem in chemischer Hinsicht edleren Silber der Fall ist.

Die in der Einleitung gestellten Forderungen sind hier zum großen Teil erfüllt. Das Adsorbens ist weitgehend frei von festen und gasförmigen Verunreinigungen und die Oberfläche besteht praktisch nur aus Silberatomen, sodaß sie in chemischer Hinsicht definiert ist. Es muß jedoch zugegeben werden, daß wir es hier nicht mit einer idealen Oberfläche zu tun haben. Infolge der Herstellungsart wird sie mit einer großen Zahl von Gitterstörungen bedeckt sein, dazu können Rekristallisationsvorgänge in der Oberfläche stattfinden, während eine vollständig gleichmäßige Anordnung der Silberatome in der Oberfläche erstrebenswert ist. Ob sich dieses Ziel erreichen lassen wird, ist sehr zweifelhaft, da die in der Oberfläche wirkenden Kohäsionskräfte zu einer Kontraktion der Oberflächenschicht und zu Spaltflächen, die eine andere Anordnung der Gitterbausteine besitzen, führen. Ferner wird die Gesamtoberfläche sich infolge der gewaltsamen Erzeugung aus Teiloberflächen zusammensetzen, in denen die Anordnung der Gitterbausteine verschieden ist. Jedoch ist durch das in dieser Abhandlung beschriebene Verfahren ein Silberpulver hergestellt worden, dessen Oberfläche nur aus Silberatomen besteht. Es läßt sich immer wieder ein Pulver von derselben Oberflächenbeschaffenheit erzeugen, wie es in der vorliegenden Untersuchung benutzt worden ist.

Das als chemisch rein von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a/M bezogene Silber wurde mit Benzol, Benzin und Methylalkohol gewaschen, um die an der Oberfläche haftenden Fette und Oele zu entfernen. Das Metall wurde in dünne Porzellanrohre gefüllt, die durch Ausbürsten und durch Waschen mit KOH, H_2SO_4 + $K_2Cr_2O_7$, HCl + HNO_3 und dest. Wasser gesäubert und bei 1100° C im Hochvakuum

[14]) F. Durau, Z. f. Phys. 37, 419, 1926.

entgast worden waren. In einem weiten Rohre, das mit Hilfe einer Schliffkappe an die von F. Durau [15]) beschriebene Entgasungsapparatur angesetzt wurde, wurde das Silber geschmolzen und die Schmelze auf etwa 1100° C erhitzt, wobei die Diffusionspumpe die freiwerdenden Gase absog. Bis zu einer Temperatur von 500° C wurden erhebliche Mengen öliger Stoffe frei, wie es auch A. Raters [16]) beim Schmelzen von Blei und Zinn beobachtet hat. Bei höheren Temperaturen gab das Silber nur mehr geringe Gasmengen ab, trotzdem wurde das Silber stundenlang auf dieser Temperatur gehalten und entgast. Beobachtungen zeigten, daß beim Abkühlen des geschmolzenen Metalls keine größere Druckzunahme bei abgestellter Diffusionspumpe erfolgte. Von einer Analyse der freigewordenen Gasmenge wurde abgesehen, da die Gasmengen, die beim Entgasen der leeren Porzellanrohre frei wurden, von derselben Größenordnung waren. Dazu wäre die Analyse durch die Zersetzungsprodukte der Oele und Fette verfälscht worden. Die im Hochvakuum geschmolzene Silberstange wurde durch kräftiges Hämmern gehärtet und mit der in Fig. 1 gezeichneten Apparatur zu einem Pulver zerkleinert.



[15]) F. Durau, Z. f. Phys. 37, 419, 1926.
[16]) A. Raters loc. cit.

In den ausgefrästen Teil A des Messingblocks B ragte das Ende der 30 mm starken Welle W hinein, die in L_1 und L_2 gelagert war. Auf dem Fräser Fr stand die zu fräsende Silberstange, die in dem stählernen Rohr R geführt wurde. Mit Hilfe des Flansches F_1, der auf das Rohr R aufgeschraubt und verlötet war, wurde R unter Verwendung eines Bleiringes r_1 als Dichtung durch Schrauben mit dem Messingblock B hochvakuumdicht verbunden, während das obere Ende von R durch den Verschluß V und den Bleiring r_2 abgedichtet wurde. Um das Metallpulver in den Glaskolben Kl zu bringen, wurde auf die Unterseite des Messingblocks B der Flansch F_2, an den der Federungskörper K_2 angelötet war, unter Benutzung des Bleiringes r_3 aufgeschraubt. Am anderen Ende des Federungskörpers befand sich der Metallaußenschliff S_1, in den der Innenschliff des Auffangekolbens hineinpaßte. Das 20 mm weite Messingrohr l verhütete, daß das Metallpulver mit dem zum Dichten des Schliffes S_1 dienenden Fett in Berührung kam. Der Glaskolben Kl konnte über die Glasspirale Sp, den Hahn H und den Schliff S_2 mit der Diffusionspumpe und der Stickstoffreinigungsapparatur verbunden werden, wobei das Drahtnetz n eine Berührung des Silberpulvers mit dem Fett des Hahnes H verhinderte.

Um ein Evakuieren der Apparatur zu ermöglichen, wurde der Federungskörper K_1 mittels des Flansches F_3 unter Benutzung des Bleiringes r_4 auf den Messingblock B geschraubt, während der Flansch F_4 unter Verwendung von r_5 mit dem Flansch F_5 verbunden wurde, der selbst auf der Welle W aufgeschraubt und vollkommen dicht verlötet war.

Ehe die Apparatur auf Dichtigkeit geprüft wurde, wurde die Oberflächenschicht der zu fräsenden Metallstange abgedreht und nach Entfernung der anhaftenden Verunreinigungen mit Benzol und Methylalkohol in das Rohr R eingeführt, das darauf durch V verschlossen wurde. Alle Teile der Apparatur wurden vor dem Zusammensetzen gründlich gereinigt. War die Hochvakuumdichtigkeit der Apparatur nachgewiesen, so wurde Bombenstickstoff, der einen Reinheitsgrad von 99,5 % besaß und mit einer von W. Ilse konstruierten Stickstoffreinigungsapparatur sorgfältig nachgereinigt wurde, über den Hahn H bis zu einem Ueberdruck von einigen mm Hg eingeleitet, worauf die Flansche F_4 und F_5 getrennt und die Bleidichtung r_5 herausgerissen wurde. Von nun an wurden dauernd geringe Stickstoffmengen mit einer Strömungsgeschwindigkeit, bei der noch eine gute Reinigung des N_2 zu erwarten war, in den Messingblock B eingeleitet, sodaß während des Fräsvorganges ein Eindringen von Außenluft verhindert wurde. Wurde nun die Welle W mit Hilfe der Riemenscheibe Rs in genügend rasche Umdrehung versetzt, so wurde die auf dem Fräser Fr aufstehende

Silberstange von diesem langsam zerkleinert. Um ein Schleifen des Flansches F_4 auf der Welle zu verhindern, wurde F in der aus der Nebenfigur zu Fig. 1 ersichtlichen Weise gehalten. Der Metallrahmen M war auf dem Eisenträger T, auf dem auch der Messingblock B in der Achsenrichtung der Welle verschoben werden konnte, fest aufgeschraubt. Durch die Schrauben a_1 bis a_3 wurde der Flansch F_4 zentriert und festgestellt. Waren genügende Pulvermengen hergestellt, so wurde der Kolben Kl unter stärkerem Durchblasen von N_2 von S_1 abgezogen und eine Kappe, in der alle Luft durch Stickstoff verdrängt wurde, aufgesetzt. Das Pulver wurde dann im verschlossenen Kolben bis zur Umfüllung aufbewahrt.

Die Fräsversuche wurden mit den verschiedensten Fräserformen durchgeführt, wobei jedesmal der Einfluß der Umdrehungszahl beobachtet wurde. Es zeigte sich keine größere Abhängigkeit der Pulvermenge von der Zähnezahl und der Stellung der Zahnbrust. Nach vielen Vorversuchen wurde bei der endgültigen Herstellung des Pulvers bei 5 mm breiten Fräsern geblieben, von denen etwa 12 zusammen auf den Kopf der Welle W aufgeschraubt wurden. Durch Verschieben des Messingblocks B konnte die zu fräsende Stange mehrmals auf eine neue scharfe Frässtelle geführt werden. Leider hielten die Fräser einer mehrtägigen Beanspruchung nicht stand, sodaß, ohne eine zu starke Beimengung abgeschliffenen Fräserstahls zum Metallpulver befürchten zu müssen, die gewünschte Menge nicht in einem Arbeitsgang erhalten werden konnte. Aus Vorversuchen hatte sich ergeben, daß ein leichter Druck auf die zu fräsende Stange die Ausbeute erheblich steigerte. Es wurde deshalb an der zu fräsenden Stange ein längerer Eisenstab befestigt, der in R schließend paßte und über das Rohr hinausragte. Durch die Ausübung eines leichten Druckes und fortwährendes Drehen konnten genügende Mengen zerkleinert werden. Allerdings war die Apparatur bei dieser Arbeitsweise an einer zweiten Stelle zur Atmosphäre offen, doch wurde dem durch stärkeres Durchblasen von N_2 Rechnung getragen.[17])

Zur Ausführung der Adsorptionsmessungen wurde das Silberpulver in das Adsorptionsgefäß der Meßapparatur eingefüllt, derart, daß der Kolben Kl mit dem Adsorptionsgefäß durch biegsame Rohrleitungen aus Tombak verbunden wurde. Die Verbindungsleitungen wurden evakuiert und mit Stickstoff gefüllt und unter strömendem Stickstoff miteinander verbunden, sodaß das Pulver mit den atmosphärischen Gasen nicht in Berührung kommen konnte.

[17]) Nach Abschluß dieser Arbeit ist es F. Durau gelungen, eine Apparatur zur Herstellung von Metallpulvern zu konstruieren, mit der sowohl aus weichen wie auch aus harten Metallen Pulver erzeugt werden können und die obige Nachteile vermeidet.

3. Die Meßapparatur für die Versuche am Silberpulver.

Die Adsorptionsmessungen an dem gefrästen Silberpulver sind mit einer Ganzmetallapparatur ausgeführt worden, wie sie F. Durau und H. Franßen beschrieben haben.[18]) In dieser wurde die Frästrommel durch ein aus Metall bestehendes, mit einer Messingkappe mit Bleidichtung verschlossenes Adsorptionsgefäß, das das Silberpulver enthielt, ersetzt. Zur Druckmessung wurde ein mit einem Mc Leod geeichtes Piranimanometer benutzt, das sich in einem Thermostaten befand, dessen Temperatur automatisch auf 20° C gehalten wurde. Für die Messungen bei niederen Temperaturen konnte das Adsorptionsgefäß gesondert in ein Bad gebracht werden, das in einem Weinholdschen Gefäß hergerichtet wurde. Die Fett- und Quecksilberdämpfe, die von den Gasometern, Mc Leod und Pumpen in die Meßapparatur einfallen konnten, wurden bei den tief siedenden Gasen mit fl. Luft, bei den höher siedenden Gasen mit erstarrtem Azeton ausgefroren.

4. Ausheizversuche von Metallapparaturen.

Evakuierte Metallapparaturen können bei Temperaturschwankungen erhebliche Gasmengen in die ausgepumpten Räume abgeben. Bevor die Adsorptionsmessungen in Angriff genommen wurden, war es geraten, die Größe dieser Gasmengen festzustellen, um ihren Einfluß auf die Druckmessungen möglichst klein zu machen bzw. abschätzen zu können. Zu dem Zweck wurde an Stelle des Adsorptionsgefäßes die Messingtrommel angesetzt, die als Behälter für die von F. Durau und H. Franßen gebaute Hochvakuumfräsapparatur gedient hat. Zugleich konnte mit der Verwendung dieser Trommel der Einfluß der durch Induktion hervorgerufenen Erhitzungen auf die Gasabgabe, von der in der eben genannten Abhandlung die Rede ist, untersucht werden. Die Trommel wurde mit der Diffusionspumpe evakuiert und darauf mit der Bunsenflamme auf 120° C erhitzt. Es war eine erhebliche Gasabgabe festzustellen, die nach der Wiederholung des Verfahrens nur wenig abnahm. Danach wurden die Wandungen der Trommel durch Induktionsheizung ebenfalls auf 120° gebracht. Wiederum zeigt sich eine starke Gasabgabe. Diese Versuche wurden häufig und abwechselnd wiederholt. Die Gasabgaben nahmen allmählich ab, doch konnte ein spezifischer Einfluß des Wechselfeldes bei der leeren Trommel nicht beobachtet werden.

[18]) F. Durau und H. Franßen loc. cit.

In die Trommel wurde nunmehr der von F. Durau und H. Franßen benutzte Anker aus massivem Eisen eingesetzt. Der Anker war zuvor in einem hochevakuierten elektrischen Ofen bei 400° C 3 Stunden lang entgast worden. Die oben beschriebenen Versuche wurden nun in großer Zahl wiederholt, wobei einmal die Gasabgabe in die völlig evakuierte Trommel, ein anderes Mal die Zunahme eines eingeleiteten geringen Stickstoffdruckes beobachtet wurden. Bei den aufeinanderfolgenden Versuchen klang die Gasabgabe allmählich ab, wobei sich eine eigenartige Erscheinung feststellen ließ. Wenn die Trommel mit dem darin befindlichen Anker mehrere Male erhitzt worden war, so wurde die Druckzunahme geringer. Verblieb dann dieser Druck in der Apparatur, so wurde eine allmähliche Rückbindung der Gase beobachtet, die in manchen Fällen bis zur fast völligen Herstellung des Ausgangsdruckes ging, obschon nach jedem Ausheizversuch die Trommel in das Wasserbad des Manometers gebracht und hinreichend lange auf den Temperaturausgleich gewartet wurde. Auch dehnte sich die Rückbindung der Gase über mehr als 10 Stunden aus. Als Ergebnis dieses Teils der Untersuchungen, die sich über Wochen ausdehnten, kann gesagt werden, daß eine genügend weitgehende Befreiung der Apparatwände von sorbierten Gasen bei Anwendung von Ausheiztemperaturen bis 120° nur bei sehr langer Heizdauer möglich erscheint. Ausgedehnte, von anderer Seite angestellte Messungen haben gezeigt, daß nach Abkühlung der Metallapparatur auf Zimmertemperatur ein eingeleiteter Stickstoffdruck von etwa 0,1 mm Hg wochenlang konstant blieb, sodaß die Gasabgabe derartig ausgeheizter Apparaturen Adsorptionsmessungen in diesem Druckbereich nicht beeinträchtigen. Auf die Wirkung des Wechselfeldes wurde wieder besonders geachtet. Tatsächlich konnte stets eine etwas stärkere Gasabgabe beim Ausheizen im Wechselfeld beobachtet werden, obschon die Endtemperaturen und die Heizdauer in beiden Fällen gleichgewählt wurden. Es wurde jedoch vermutet, daß dieser Unterschied durch eine ungleichmäßige Temperaturerzeugung im Innern der Trommel verursacht wurde. Die Trommel wurde deshalb geöffnet und der Ausheizversuch mit der Bunsenflamme und dem Wechselfeld vorgenommen, wobei die Temperatur der Trommel innen und außen gemessen wurde. Es zeigte sich, daß das Wechselfeld dem Anker rascher eine höhere Temperatur verlieh als die Bunsenflamme, womit eine stärkere Gasabgabe im Feld verknüpft ist. Als Abschluß dieser Messungen wurden in die geleerte Trommel Stücke aus vakuumgeschmolzenen Elektrolyteisen gelegt und die Versuche in gleicher Weise ausgeführt. Im Gegensatz zu den früheren Beobachtungen zeigte sich eine unterschiedslose Gasabgabe bei den beiden Ausheizverfahren. Man kann daraus schließen, daß

solches Eisen nur wenig Gase abgibt, also die Wand der Trommel, die stets annähernd gleichmäßig erwärmt wird, den größten Anteil an der Gasabgabe hat. Es ist jedoch beobachtet worden, daß auch Elektrolyteisen, das im Vakuum geschmolzen ist, erhebliche Gasmengen abgibt, wenn es auf höhere Temperatur gebracht wird, sodaß z. B. ein Entgasungsversuch bei 1200° C selbst nach 11 Stunden nicht zu einer Verminderung der recht erheblichen Gasabgabe führte. Die beschriebenen Versuche ergaben, daß bei Vermeidung höherer Temperaturen die Gasabgabe durch die Wandungen sehr klein ist, wenn die Metallteile zuvor gründlich ausgeheizt wurden oder der Apparat längere Zeit evakuiert war. Aus den Versuchsergebnissen konnte geschlossen werden, daß bei den geplanten Messungen die Druckschwankungen, verursacht durch Loslösung von Gasen von den Wänden innerhalb der Fehlergrenzen blieben.

5. Auskalibrieren der Meßapparatur, Druck- und Temperaturmessung, Versuchsführung, Meßgenauigkeit und Blindversuche.

Die mehrmals ausgeführte Kalibrierung der Volumina des Piraninmanometers und des Adsorptionsgefäßes mit den zu ihnen gehörenden Verbindungen ergab mit einer Apparatur, die von J. Reckers [19]) beschrieben ist, für das Volumen des Piraninmanometers die Werte:

122,20; 122,28; 121,73 ccm

während für das Volumen des leeren Adsorptionsgefäßes die Werte

209,2; 209,3 ccm

gefunden wurden.

Die Druckmessungen wurden in dem Bereich von 0,01—0,2 mm Hg ausgeführt, in dem die Gasabgabe durch die Apparatwände auf die Druckmessungen keinen meßbaren Einfluß hat. Die Eichung des Piranimanometers wurde mit einem Mc Leod vorgenommen, der auf 20° gehalten wurde, und wurde von Zeit zu Zeit kontrolliert aber stets unverändert befunden.

Während sich bei den 20°-Isothermen das Adsorptionsgefäß in dem Thermostaten befand, in dem auch die Meßvorrichtung lag, tauchte das Adsorptionsgefäß bei den Versuchen bei tieferen Temperaturen in ein Weinholdsches Gefäß. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Pentanthermometer, dessen Angaben innerhalb einiger $^1/_{10}$° C konstant gehalten werden konnten. Die Skalenangaben des Instruments wurden durch Vergleich mit einem von der P.T. Reichsanstalt geeichten Pentanthermometer überprüft. Wiederholte Vergleiche ließen eine Veränderung der Thermometer erkennen. Eine Eichung mit

[19]) J. Reckers, Diss. Münster.

einem Wasserstoffthermometer zeigte außerdem ihre erhebliche Trägheit, sodaß die Verwendung von Dampfdruck-, Wasserstoff- oder elektrischer Thermometer günstiger sein würde.

Bei der Ausführung der Adsorptionsmessungen wurde zunächst die gesamte Apparatur solange mit einer dreistufigen Diffusionspumpe evakuiert, bis der Druck kleiner als 10^{-5} mm Hg war. Darauf wurde das Adsorptionsgefäß verschlossen und in das Manometer ein passender Gasdruck eingeleitet, der nach völligem Ausgleich und Verschließen des Manometers sowohl mit dem Piranimanometer als auch mit einem Mc Leod gemessen wurde. Nach der Feststellung dieses Druckes wurde das Ventil des Adsorptionsgefäßes geöffnet und der sich in allen Fällen rasch einstellende Gleichgewichtsdruck am Piranimanometer abgelesen. Aus dem Druck und dem Volumen, das die eingeleitete und nach dem Gleichgewicht vorhandene freie Gasmenge einnimmt, errechnet man den adsorbierten Betrag. Auch bei der Messung des Gleichgewichtsdruckes wurde darauf geachtet, daß das Ventil zum Adsorptionsgefäß geschlossen war, um eine nachträgliche Druckänderung durch die Stauchung des Federungskörpers am Ventil zu vermeiden. In der Fortsetzung des Versuches wurde nunmehr eine größere Gasmenge in das Manometer eingeleitet, gemessen und zum Ausgleich gebracht, wobei sich ein höherer Gleichgewichtsdruck einstellte. Bei der Berechnung der absorbierten Menge muß jetzt die im Adsorptionsgefäß von der ersten Messung verbliebene Gasmenge berücksichtigt werden. Nach Erreichung eines ausreichend hohen Druckes wurde zuweilen bei geschlossenem Adsorptionsgefäß aus dem Manometer ein Teil des darin befindlichen Gases gepumpt und die Adsorption bei wieder fallenden Drucken gemessen. Die gefundenen Gleichgewichtsdrucke und die zugehörigen adsorbierten Mengen stellen eine „gemessene Adsorptionsisotherme" dar. Fast jede aufgenommene Isotherme wurde durch einen Kontrollversuch geprüft und konnte durchwegs in den Fehlergrenzen bestätigt werden.

Sieht man von der Aufnahme der Adsorptionsisothermen unterhalb 0° C ab, so spielen bei der Bestimmung der eingeleiteten Gasmengen nur die Fehler bei der Druckmessung eine Rolle, da die Fehler bei der Volumen- und Temperaturmessung dagegen nicht ins Gewicht fallen. Der Druck konnte der Eichkurve auf etwa 10^{-3} mm Hg entnommen werden. Multipliziert man den Druck mit den benutzten Volumina des Manometers bzw. Manometers + Adsorptionsgefäß, so erhält man nach der Reduktion dieser Gasmenge auf Normalbedingungen eine Meßgenauigkeit von etwa 0,4 cmm, sodaß die Gasmengen im ungünstigsten Fall auf 3% bestimmt werden können. Weitere Fehlerquellen ergeben sich bei den Versuchen aus der Temperaturmessung.

Von anderer Seite [20]) sind bereits die Gründe aufgeführt worden, die die Durchführung sog. Blindversuche unbedingt erforderlich machen. Es wurde deshalb auch bei den vorliegenden Untersuchungen von diesen Leerversuchen nicht abgesehen. Das Adsorptionsgefäß wurde vom Silberpulver entleert und 2 massive Stangen aus demselben Silbermaterial und von gleichem Gewicht wie das Pulver eingefügt, sodaß bei der Annahme gleichen spez. Gewichts die Volumina bei den Adsorptions- und Blindmessungen dieselben waren. Die geringe Oberfläche der Silberstangen kam für eine Adsorption nicht in Betracht. Die Adsorptionsmessungen wurden nunmehr am leeren Gefäß wiederholt, wobei die Gase in gleicher Reihenfolge zur Verwendung kamen. Es war dabei möglich, die gleichen Drucke einzustellen wie bei den eigentlichen Adsorptionsversuchen. Zu diesem Zweck wurde vor dem Ventil des Manometers ein Ueberdruck erzeugt und durch ganz feine Einstellung der Oeffnung konnte ein beliebig langsames Einströmen von Gas in das Manometer erreicht werden, das bei passend eingeleitetem Druck vollständig geschlossen wurde. Die Gasmenge kam dann zum Ausgleich und wurde erneut gemessen usf. Bei 20° C stellte sich dabei außer bei H_2 bei allen übrigen verwandten Gasen die Uebereinstimmung des entsprechenden Gleichgewichtsdrucks bei den Adsorptions- und Blindmessungen heraus.

6. Adsorptionsmessungen am Silberpulver.

Aus den gemessenen Adsorptionsisothermen entstehen durch Korrektion mit Hilfe der entsprechenden Blindkurven die korrigierten Adsorptionsisothermen. Da die gemessene Adsorptionsisotherme und der zugehörige Blindversuch bei denselben Gleichgewichtsdrucken gemessen wurden, ergab sich die adsorbierte Gasmenge einfach aus der Differenz der zu gleichen Gleichgewichtsdrucken gehörenden Ordinaten. Diese Art der Korrektion läßt systematische Fehler herausfallen, die beim Blindversuch und bei den gemessenen Adsorptionsisothermen z. B. durch eine fehlerhafte Druckbestimmung mit einem Mc Leod vorkommen können, wie unten gezeigt wird. Die Ergebnisse der Messungen, die in der Reihenfolge: N_2, H_2, CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_3H_8 bei 20° C; N_2, C_3H_8 bei 0° C; N_2, C_3H_8 bei —40° C; N_2, C_3H_8 bei —60° C ausgeführt wurden, wobei bei der Bewertung die stattfindende Lösung von H_2 für die nachfolgenden Adsorptionsversuche berücksichtigt werden muß, sind in Tab. 1 niedergelegt. In den Fig. 2—4 sind nur die korrigierten Werte eingetragen, da eine Einzeichnung der Meßpunkte ein unübersichtliches Bild ergeben würde. Fig. 2 zeigt die bei 20° C (dargestellt durch o) und die bei —60° (dargestellt durch x) gefundenen korrigierten Adsorptionsisothermen, wobei p den Druck in

[20]) A. Raters loc. cit.

Tabelle 1.

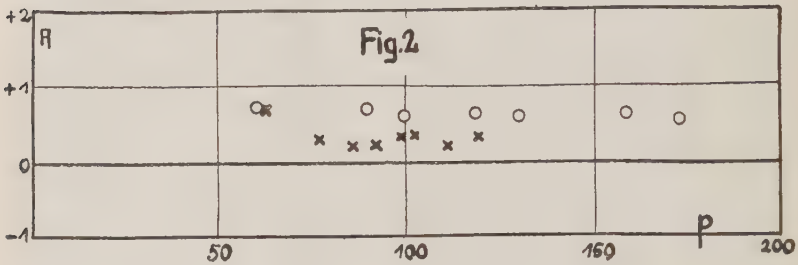
Adsorptionsversuche an Silber bei 20° C.

N_2		C_3H_8		CH_4		C_2H_4		C_2H_6		H_2		H_2 = Rückversuch	
p	A	p	A	p	A	p	A	p	A	p	A	p	A
60	+ 0,7	22	− 0,1	37	− 0,1	45	− 0,2	24	− 0,1	38	− 0,2	87	+ 2,2
87	+ 0,7	30	0,0	43	− 0,2	52	− 0,2	36	− 0,1	44	+ 0,3	64	+ 1,6
100	+ 0,6	33	− 0,2	51	− 0,2	55	− 0,1	41	− 0,1	53	+ 1,1	53	+ 2,0
119	+ 0,6	36	0,0	61	− 0,1	67	0,0	48	− 0,1	63	+ 1,3		
130	+ 0,6	106	+ 0,1	69	− 0,1	73	− 0,4	52	0,0	73	+ 1,3		
158	+ 0,6			84	− 0,1	91	- 0,3	68	0,0	86	+ 1,6		
172	+ 0,5			120	− 0,1	155	− 0,3	107	− 0,4	114	+ 1,8		

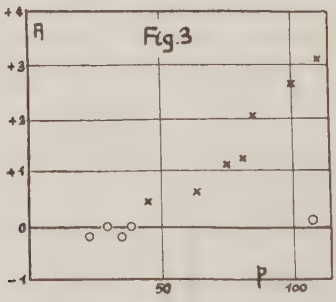
Adsorptionsversuche an Silber bei tiefen Temperaturen.

N_2 bei 0° C		N_2 bei -40° C		N_2 bei -60° C		C_3H_8 bei 0° C		C_3H_8 bei -40° C		C_3H_8 bei -60° C	
p	A	p	A	p	A	p	A	p	A	p	A
55	+ 0,7	54	+ 0,2	62	+ 0,7	22	+ 0 2	24	+ 0,4	44	+ 0,4
66	+ 0,9	83	+ 0,2	79	+ 0,3	25	+ 0,2	36	+ 0,4	63	+ 0,6
87	+ 1,5	98	+ 0,2	92	+ 0,2	27	+ 0,3	44	+ 0,2	73	+ 1,2
100	+ 1,4	105	+ 0,2	98	+ 0,3	31	+ 0,4	62	+ 0,4	80	+ 1,3
110	+ 1,2	126	+ 0,2	103	+ 0,3	38	+ 0,3	69	+ 0,8	83	+ 2,1
123	+ 1,2	137	+ 0,2	110	+ 0,2	49	+ 0,5	102	+ 2,2	98	+ 2,7
162	+ 0,8	144	+ 0,1	118	+ 0,3	75	+ 0,7	119	+ 2,3	107	+ 3,2
174	+ 1,0										

10^{-3} mm Hg und A die adsorbierte Menge in cmm angeben. Die Isothermen zeigen, daß Stickstoff nicht in merklichem Maße adsorbiert wird. Diesen Befund bestätigen die übrigen in der Tabelle angeführten N_2-Versuche.

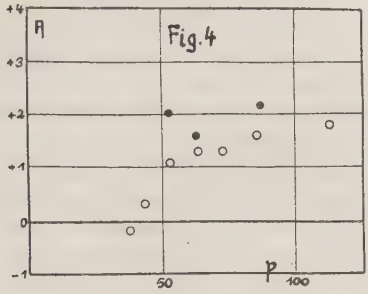


Die hohe Lage der Isothermen bei 20° C und 0° C (vgl Tab. 1), in der sich jedoch ebenfalls alle Punkte annähernd durch eine Parallele zur Druckachse verbinden lassen, ist möglicherweise durch eine zu hohe Lage des ersten Punktes bedingt, nach dem sich die folgenden Punkte der Kurve richten. Wegen der großen ersten eingeleiteten Gasmenge war gerade dieser Punkt mit einiger Unsicherheit behaftet, da das Piranimanometer mit wachsendem Druck unempfindlicher wird. Die Lage der Kurve ist wahrscheinlich durch den Blindversuch verursacht, der nicht reproduziert worden ist, während die Adsorptionsisothermen von N_2 nahezu übereinstimmend befunden wurden. Die Abweichung von der Druckachse liegt dazu noch hart an der Fehlergrenze. Im Einklang mit den N_2-Versuchen zeigt die in Fig. 3 dargestellte 20°C—C_3H_8-Isotherme (Zeichen o)



keine Adsorption, während die —60°-Isotherme (Zeichen x) eine mit steigendem Druck wachsende adsorbierte Menge, deren geringe Größe, die nur einige Male die Fehler übersteigt, keine weitergehenden Aussagen zuläßt. Auch die 0°- u. —40°-Isothermen (vgl. Tab. 1) zeigen einwandfrei eine Adsorption. Das tiefsiedende Gas CH_4 wird, wie Tab. 1 zeigt, von der verwandten Silberoberfläche nicht in meßbarem Betrage adsorbiert, was

nach den bisherigen Beobachtungen zu erwarten ist. Selbst bei den leichter kondensierbaren Gasen C_2H_4 und C_2H_6 ist die adsorbierte Menge unmeßbar klein, wie man der Tabelle entnimmt. Ein völlig abweichendes Verhalten wurde beim Versuch mit H_2 beobachtet. Die Fig. 4 zeigt eine mit steigendem Druck



wachsende Sorption von H_2. Aus dem Verlauf der Rückpunkte, die voll ausgezeichnet sind, läßt sich eine irreversible Bindung des Wasserstoffs erschließen. Es sei aber darauf hingewiesen, daß sich das Gleichgewicht bei H_2 ebenso schnell wie bei den anderen Gasen einstellte und eine langsame Aenderung des Gleichgewichts nicht beobachtet werden konnte. Eine meßbare zeitliche Lösung von H_2 fand also nicht statt.

7. Bleichlorid als Adsorbens.

Eine Reihe von Gründen sprach gegen die Fortsetzung der Adsorptionsmessungen am Silber. Da die Adsorptionsisotherme von C_3H_8 bei —60° C für die Nachprüfung von Theorien der Adsorption infolge der schwachen Adsorption nicht genau genug gemessen werden konnte, war zu befürchten, daß auch bei tieferen Temperaturen die Adsorption nicht genügend groß sein würde. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß mit fallender Temperatur deren Messung und Konstanthaltung immer schwieriger wird. Dazu kam die Lösung der Aufgabe, die Untersuchungen mit einem geeigneten Adsorptionsgefäß anzustellen, bei dem nicht zu befürchten war, daß es undicht wurde, da der benutzte Verschluß für tiefe Temperaturen nicht geeignet war. Dazu hätten die umfangreichen Arbeiten zur Herstellung eines neuen Silberpulvers wiederholt werden müssen, ohne daß mit Sicherheit zu erwarten war, daß die neu gewonnenen Ergebnisse die schon vorhandenen wesentlich übertreffen würden.

Dagegen war es wünschenswert, durch Adsorptionsmessungen mit C_3H_8 am Bleichlorid abgeschlossene und noch im Gang befindliche Untersuchungen auszubauen. Dieses Bleisalz war

von G. Tschoepe [21]) durch Umkristallisation und Schmelzen im Hochvakuum von festen und gasförmigen Verunreinigungen befreit worden. Aus dem $PbCl_2$ wurden nach dem von F. Durau [22]) beschriebenen Verfahren Kugeln unter Stickstoff hergestellt, deren Oberfläche geometrisch und nach der radioaktiven Methode von Paneth und Vorwerk [23]) bestimmt werden konnte. Da K. Koopmann kürzlich durch Versuche nachgewiesen hat, daß selbst geschmolzenes Bleichlorid mit N_2 weder reagiert noch N_2 sich in ihm löst, ist ein Adsorbens mit einwandfreier Oberflächenbeschaffenheit vorhanden, das nicht nur durch erneute Anwendung des Verfahrens mit derselben Beschaffenheit hergestellt werden kann, sondern auch infolge der Art der Erzeugung eine gleichmäßig ausgebildete Oberfläche besitzt. J. Reckers [24]) hat an derartigen Kugeln die Adsorption einer Reihe von Gasen in dem Temperaturbereich von 5—30° C untersucht und vor allem eine ausgeprägte Adsorption von C_3H_8 gefunden, während die Gase H_2, N_2, CO_2 und N_2O in kaum meßbarem Betrage adsorbiert werden. Um die von ihm nachgewiesene Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge für einen großen Temperaturbereich nachzuweisen, wurden C_3H_8-Isothermen in dem Temperaturbereich von 0 bis —39,2° C aufgenommen. Durch diese Messungen sollte gleichzeitig Anschluß an andere im Gang befindliche Untersuchungen gewonnen werden, in denen Bleichloridkugeln derselben Beschaffenheit — sie wurden in einem Arbeitsgange hergestellt — benutzt wurden.

8. Die Meßapparatur für die Versuche an Bleichlorid.

Die für die Messungen verwandte Apparatur ist von J. Reckers konstruiert worden.[24]) Im Gegensatz zu der Versuchsapparatur zur Feststellung der Adsorption am Silber sind gefettete Hähne und Schliffe sowie Quecksilber nicht vermieden worden. Aus den Blindversuchen folgt jedoch, daß Quecksilber und Fett die angestellten Messungen nicht wesentlich beeinflussen. Das Adsorptions- bzw. Blindgefäß war bis dahin durch einen gefetteten Schliff, durch den das Adsorbens bzw. Glasstangen zum Angleich des Blindvolumens an den toten Raum des Adsorptionsgefäßes eingefüllt worden waren, verschlossen. Dieser Einfüllstutzen wurde jetzt unter mäßigem Durchleiten von N_2 abgeschmolzen, um Messungen bei tieferen Temperaturen anstellen zu können, bei denen das Adsorptions- bzw. Blindgefäß außerhalb des Thermostaten, der die Meßvorrichtung aufnahm, in einem Weinholdschen Gefäß stand.

[21]) F. Durau und G. Tschoepe, loc. cit.
[22]) F. Durau, Verh. d. Phys. Ges. 3 Reihe, 14. Jahrg. 1933.
[23]) Paneth und Vorwerk, loc. cit.
[24]) J. Reckers, loc. cit.

Durch das Abschmelzen des Stutzens an den Gefäßen wurde eine Neubestimmung der Volumina erforderlich gemacht. Zu dem Zweck wurde bei 20° und mittleren Drucken eine Isotherme mit N_2 aufgenommen. Unter Anwendung der Gasgesetze und bei Berücksichtigung der Adsorption von N_2 an $PbCl_2$-Kugeln, die nach Versuchen von R. Müller [25]) bekannt war, konnte das Volumen hinreichend genau bestimmt werden. Zur Kontrolle der Methode wurde das Volumen an zwei verschiedenen Apparaturen, deren Konstruktion von F. Durau und V. Schratz [26]) beschrieben worden ist, nach obiger Methode bestimmt. Die erzielten Ergebnisse waren: 128,51 bzw. 128,55 ccm, deren Differenz 0,04 ccm in den Apparatefehlern liegt. Die Volumenänderung bei den verschiedenen benutzten Temperaturen wurde mit dem kubischen Ausdehnungskoeffizienten für Durobaxglas, aus dem die benutzten Gefäße bestanden, und für Bleichlorid berechnet. Dabei wurde für Durobaxglas ein von Schott und Gen., Jena, angegebener Wert $3\alpha = 141 \cdot 10^{-5}$ für $PbCl_2$ ein den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommener Wert $3\alpha = 9 \cdot 10^{-5}$ der Rechnung zu Grunde gelegt. Diese Werte dürfen verwandt werden, da eine mögliche Unsicherheit ihres Betrages in Hinsicht auf die benutzten speziellen Materialien infolge der viel größeren Fehler in der Druckbestimmung keine Rolle spielt.

9. Versuchsführung und Meßgenauigkeit.

Die Versuche wurden in der von J. Reckers ausgeführten Weise angestellt, wobei allerdings die Wartezeiten zwischen den einzelnen Messungen auf 1/4 Stunde ausgedehnt wurden, damit sich das Gleichgewicht zwischen den verschieden temperierten Teilen der Apparatur einstellen konnte. Nach dem Einleiten der ersten Gasmenge in das bei Zimmertemperatur hochevakuierte Adsorptionsgefäß wurde mehr als eine Stunde gewartet, sodaß das Adsorbens die Temperatur des umgebenden Bades annehmen konnte. Die nach dieser Zeit erfolgende Druckmessung wurde nach einer weiteren Viertelstunde wiederholt. Sie war dann stets reproduzierbar und änderte sich nach Stunden nicht, wie bei einigen Versuchen festgestellt wurde. Es war damit zugleich der Beweis erbracht, daß eine zeitliche Bindung von Gas durch Adsorbens oder Apparatteile in meßbarem Betrage nicht stattfand. Bei der Aufnahme der Isothermen, die bei den Temperaturen 0°; −9,5°, −19,2°, −29,1°, −39,2° C vor sich ging, wurde versucht, die Adsorption bei den gleichen Ausgleichsdrucken zu messen. Bei der Aufnahme der Blindkurven wurde eine möglichst gute Anpassung an die Versuchs-

[25]) R. Müller, Diss. Münster.
[26]) F. Durau und V. Schratz, Z. f. phys. Chem. (A) 159, 116, 1932.

bedingungen bei den Adsorptionsmessungen angestrebt. Als Adsorptiv kam Propan zur Anwendung, da nach den Messungen von J. Reckers in dem Bereich von 5—30° C eine gut meßbare Adsorption gefunden worden war. Das verwandte Gas war aus chemisch reinen Reagenzien entwickelt worden und nach einer Reinigung und Trocknung mehrmals kondensiert und destilliert und über P_2O_5 aufbewahrt worden. Nach jedem Versuch wurde das Adsorptionsgefäß auf Zimmertemperatur gebracht und in kurzer Zeit bis zu kleineren Drucken als 10^{-5} mm Hg evakuiert. Danach blieben dann die Pumpen noch mehrere Stunden in Betrieb.

Die Meßgenauigkeit der Apparatur ist im wesentlichen beeinflußt durch die Druckmessungen, gegen deren Fehler die geringen Temperaturschwankungen von $\pm$ 0,03° C im Thermostaten verschwinden. Die Berechnung und auch der Befund der Kurven lieferte eine Genauigkeit der Messungen von im Mittel 1 cmm. Eine zuweilen um weniges größere Abweichung kann bei den Messungen bei tieferen Temperaturen, wo große Gasmengen adsorbiert werden, durch eine ungenaue Angabe der Pentanthermometer verursacht werden. Wegen der sehr großen Oberfläche des Bleichlorids bedeckt eine Gasmenge von 1 cmm unter Normalbedingungen nur einen äußerst kleinen Bruchteil dieser Oberfläche, sodaß schon eine geringe prozentuale Bedeckung gemessen werden kann.

10. Blindversuche.

Durch Aufnahme von Blindversuchen läßt sich bei den Adsorptionsmessungen der Einfluß eliminieren, der durch die Adsorption an den Glaswänden, die Adsorption im Fett und Quecksilber und die Abweichung vom idealen Gasgesetz zustande kommt.[27]) J. Reckers[28]) hat einen eigenartigen Verlauf für die Blindkurven gefunden, den er mit seinem Versuchsmaterial nicht deuten konnte. Dieser Verlauf wurde auch in der vorliegenden Untersuchung gefunden, wie Tabelle 2 zeigt Trägt man auf der Ordinatenachse die errechneten „adsorbierten Mengen" an, auf der Abszissenachse die zugehörigen Drucke auf, so strebt die Blindkurve mit wachsendem Druck immer rascher negativen Werten zu.[28]) Wurden dann bei den Rückversuchen dem Meßteil Gasmengen entnommen, so sanken die errechneten adsorbierten Mengen weiterhin.

Um den eigenartigen Verlauf der Blindisothermen zu klären, sind eine Reihe von Versuchen ausgeführt worden, die erwartungsgemäß die Gültigkeit und Anwendbarkeit des idealen Gas-

[27]) A. Raters, loc. cit.
[28]) J. Reckers, loc. cit.

gesetzes[28a] bei Adsorptionsmessungen bei geringen Drucken bestätigten. Außerdem haben sie Aussagen über die Adsorption der Gase an Glaswänden und ihre Löslichkeit im Fett ergeben und ferner den Schluß ziehen lassen, wie ein fehlerfreier Mc Leod konstruiert werden muß.

Aus dem Versuchsmaterial der Diss. Reckers kann entnommen werden, daß die Blindkurven bei den verschiedenen Gasen und Temperaturen im wesentlichen übereinstimmen. Spezifische Eigenschaften können also für die Erklärung des Kurvenmaterials nicht herbeigezogen werden. Da beim H_2 eine Abweichung vom idealen Gasgesetz bei geringen Drucken, sowie Adsorption und Löslichkeit durch Glas und Fett nicht vorhanden ist, läßt sich aus dem von J. Reckers gefundenen gleichen Verlauf der Blindkurven schließen, daß auch die anderen verwandten Gase dasselbe Verhalten wie H_2 zeigen.

Die Vermutung, daß eine Gasabgabe den befremdenden Verlauf bedinge, hielt einer experimentellen Nachprüfung nicht stand. Sie hätte in einem ansehnlichen Betrage stattfinden müssen, der durch die beobachtete geringe Gasabgabe frisch gefetteter Hähne im Vakuum nicht erreicht wurde. Jedoch ist es angeraten, solche Hähne durch mehrmaliges Drehen bei evakuierter Apparatur zu entgasen. Der Einfluß der Fehler der in die Messung eingehenden Volumina der Apparatur, der Temperatur und der gemessenen Drucke wurde nun an Hand der die absorbierte Menge bei Benutzung der volumenometrischen Methode liefernden Formel eingehend untersucht. Dabei sind Fehler in der Volumen und Temperaturbestimmung nicht mit dem Verlauf der Blindkurven in Einklang zu bringen, sodaß nur die Fehler der Drucke übrigbleiben. Da bei dem benutzten Mc Leod immer an der gleichen Marke abgelesen wurde, geht eine mögliche Fehlbestimmung des Mc Leod-Volumens in alle Drucke gleichmäßig ein, kann also ebenfalls den gefundenen Kurvenverlauf nicht verursachen. Zur Prüfung der Druckbestimmung wurde der Druck einer in den Meßteil eingeleiteten Gasmenge bestimmt und diese z. T. in das Blindgefäß geleitet. Der Druck der im Meßteil verbliebenen Gasmenge wurde festgestellt und diese dann weggepumpt, worauf ein weiterer Teil der im Blindgefäß aufgespeicherten Gasmenge im Meßteil gemessen wurde und so fort, bis alles Gas aus der Apparatur entfernt war. Es muß dann bei richtiger Druckbestimmung der Druck der zuerst eingeführten Gasmenge gleich der Summe der gemessenen Teildrucke sein. Das Experiment ergab jedoch für einen eingeleiteten Gesamtdruck von 187,5 mm Hg eine Differenz von —3,2 mm Hg, woraus sich eine fehlerhafte Druckbestimmung ergibt.

[28a] vergl. die eingehenden Untersuchungen von Scheel und Heuse. Verh. d. D. Phys. Ges. 10. 785. 1908.

Die falsche Druckbestimmung wurde in der Konstruktion des Mc Leod gefunden, bei dem vor der Messung eines Drucks das Quecksilber an einer tiefgelegenen Marke stand, bis zu der der Meßteil auskalibriert worden war. Trieb man dann das Quecksilber in das Mc-Leod-Volumen, so wurde vor dem Abschluß dieses Volumens die Gasmenge im Meßteil ein wenig komprimiert, und erst dann das Mc-Leod-Volumen abgeschlossen. Es wurde also der Druck in einem um etwa 1 ccm kleineren Raum bestimmt, der Druck also zu groß gefunden. Durch unmittelbare Einstellung des Quecksilbers vor der Oeffnung des Mc-Leod-Volumens hätte diese Fehlerquelle vermieden werden können. Das Volumen zwischen der Marke und der Mc-Leod-Oeffnung steht nun in einem kleinen Verhältnis zu der Summe der Volumina des Meßteils, sodaß der Fehler gering sein mußte. Dabei war jedoch folgendes nicht berücksichtigt. Der Kompressionsvorgang bis zum Abschluß des Manometers nimmt nur sehr kurze Zeit in Anspruch. In dieser Zeit kann aber bei der Messung des Druckes gegen das Adsorptionsgefäß, das mit dem Manometer durch eine Kapillarfeder verbunden war, das Gas durch diese nicht so schnell hindurchströmen, sodaß man gleichsam nur gegen das Volumen des Mc Leod komprimiert. Hier jedoch betrug der Volumenfehler 0,7 %. Während also die Drucke, die gegen das Zusatzvolumen des Meßteils gefunden wurden, nahezu richtig waren, waren die Gleichgewichtsdrucke, die gegen das Adsorptionsgefäß gemessen wurden, zu hoch. Diese Ueberlegungen wurden durch die Messungen des Drucks derselben Gasmenge gegen Zusatzvolumen und gegen Adsorptionsgefäß bestätigt.

Es wurde nun versucht, durch eine Abschätzung des Volumens $\triangle$ V zwischen Marke und Mc-Leod-Oeffnung unter Benutzung des Kompressionsverhältnisses, den wahren Druck zu bestimmen. Bei $\triangle$ V = 0,8 ccm verschiebt sich die Blindkurve gegen die p-Achse, um bei —1,6 cmm zu endigen. Bei $\triangle$ V = 1 ccm rückt sie sogar über die p-Achse hinaus. Eine exakte Erfassung der Korrektion ist allerdings infolge der unübersichtlichen Strömungsverhältnisse bei kleinen Drucken nicht möglich. Immerhin ist die Verrückung der Kurve durch die angenäherte Korrektion von etwa —10 cmm auf —1,6 bzw. + 2,5 cmm Beweis dafür, daß der Verlauf der Blindkurven durch die fehlerhafte Druckbestimmung verursacht wird. Bei geeigneter Konstruktion des Mc Leods kann diese vermieden werden, bei den vorliegenden Adsorptionsmessungen heben sich die Fehler infolge der angewandten Differenzmessung nahezu heraus.

Die Angabe des Gleichgewichtsdruckes bei den adsorbierten Mengen ist unter diesen Umständen nicht ganz korrekt, doch lassen die Meßfehler eine geringe Aenderung der Drucke,

die etwa 0,3 % beträgt und nur eine kleine Lagenveränderung der korrigierten Adsorptionsisothermen zur Folge hätte, wegen der größeren Streuung der Meßpunkte als nicht lohnend erscheinen. Es ergibt sich, daß bei richtiger Druckmessung die Blindkurven in die Abszissenachse fallen und daß eine Sorption durch Glas, Fett und Quecksilber bei den benutzten Drucken in nicht zu berücksichtigender Weise in Erscheinung tritt.

Um die Lage der Blindkurven bei den verschiedenen Temperaturen zu überprüfen, wurde in den Mc Leod eine Gasmenge geleitet und gemessen. Durch Freigabe des Weges zum Blindgefäß verteilte sich diese Gasmenge auf den Mc Leod und das Blindgefäß, das nacheinander auf die Temperaturen —19,2°, —29,1°, —39,2°, 0°, —9,2° C und zuletzt wieder auf —19,2° C gebracht wurde. Jedesmal wurde bis zur Einstellung des Gleichgewichts gewartet. Der Druck bei —19,2° C wurde beim zweiten Mal stets reproduziert. Nach dem Schließen des Blindgefäßes wurde eine weitere Gasmenge ins Manometer gebracht und die Versuche in gleicher Weise fortgesetzt. Diese angestellten Versuche bestätigten innerhalb der Versuchsfehler die zuvor einzeln gemessenen Blindkurven.

11. Die Adsorptionsmessungen am Bleichlorid.

In Fig. 5 und Tab. 2 sind die Ergebnisse der an $PbCl_2$ bekannter Oberfläche mitsamt den unter nahezu gleichen Ver-

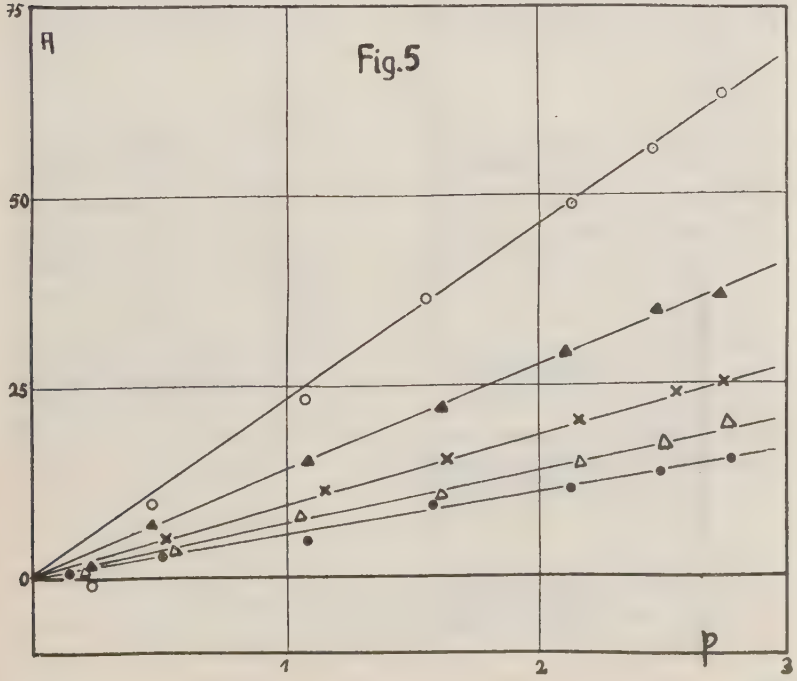


Tabelle 2.

Adsorptionsisothermen mit C_3H_8 an $PbCl_2$

0^0 = Ads. Isotherme		0^0 = Blindversuch		- 9,2° - Ads. Isoth.		- 9,2° - Blindversuch		- 19,2° - Ads. Isoth.		- 19,2° - Blindversuch	
p	A	p	A	p	A	p	A	p	A	p	A
0,154	— 0,7	0,200	— 1,1	0,216	— 0,6	0,213	— 1,3	0,219	— 0,1	0,206	— 1,4
0,562	+ 0,9	0,548	— 1,6	0,598	+ 1,5	0,583	— 1,4	0,559	+ 2,6	0,569	— 2,2
1,072	+ 2,1	1,056	— 2,5	1,053	+ 5,4	1,081	— 2,3	1,132	+ 8,4	1,142	— 3,2
1,603	+ 4,4	1,596	— 4,7	1,611	+ 6,5	1,599	— 3,5	1,626	+ 10,6	1,611	— 5,1
2,124	+ 4,8	2,125	— 6,3	2,117	+ 8,8	2,168	— 5,6	2,124	+ 13,3	2,127	— 6,9
2,487	+ 5,7	2,490	— 7,9	2,493	+ 9,7	2,494	— 7,0	2,508	+ 15,4	2,490	— 8,7
2,782	+ 4,8	2,769	— 10,1	2,756	+ 11,0	2,755	— 9,0	2,740	+ 15,4	2,734	— 11,3

- 29,1° - Ads. Isoth.		- 29,1° - Blindversuch		- 39,2° - Ads. Isoth.		- 39,2° - Blindversuch	
p	A	p	A	p	A	p	A
0,200	— 0,5	0,197	— 1,2	0,200	— 0,5	0,189	+ 1,0
0,530	+ 3,9	0,530	— 2,2	0,544	+ 8,1	0,536	— 1,0
1,082	+ 11,3	1,090	— 3,4	1,072	+ 20,4	1,081	— 2,4
1,614	+ 18,1	1,610	— 3,5	1,573	+ 32,9	1,600	— 3,4
2,100	+ 23,5	2,108	— 5,7	2,117	+ 43,2	2,162	— 5,7
2,465	+ 26,4	2,457	— 8,1	2,458	+ 48,7	2,455	— 7,3
2,720	+ 27,6	2,710	— 8,8	2,726	+ 53,3	2,703	— 10,0

suchsbedingungen aufgenommenen Blindmessungen niedergelegt. In Fig. 5, die die korrigierten Adsorptionsisothermen zeigt, wie auch in Tab. 2, ist die adsorbierte Menge in cmm gegen den Druck in mm Hg aufgetragen. Kennzeichnung der Isothermen: ● bei 0° C; △ bei −9,2° C; × bei −19,2° C; ▲ bei −29,1° C O bei −39,2° C. Die korrigierten Adsorptionsisothermen ergeben sich aus den gemessenen Adsorptionsisothermen nach der Korrektur mit den entsprechenden Blindmessungen.[29]) Dabei konnte die Korrektion fast Punkt für Punkt vorgenommen werden, sodaß sich die unsichere Interpolation auf längere Strecken erübrigte. Bei den korrigierten Isothermen ist versucht worden, die Punkte durch eine Kurve anzunähern. Verbindet man die Punkte bei den höheren Drucken, so erscheint eine Gerade als gute Näherung, die zudem durch den Koordinatenanfangspunkt geht. Die adsorbierte Menge ist also dem Druck proportional. Bei allen Isothermen werden jedoch die ersten Meßpunkte von dieser Geraden nicht erfaßt. Die Abweichung liegt zumindest bei den Isothermen bei den niedrigsten Temperaturen außerhalb der Meßfehler und könnte durch eine Volumenverkleinerung des Adsorptions- und Blindgefäßes durch den äußeren Atmosphäredruck gedeutet werden, die bei dem größeren Adsorptionsgefäß bedeutender ist als beim Blindgefäß, also sich nicht heraushebt. Eine Klärung konnte mit der vorliegenden Adsorptionsapparatur nicht versucht werden. Die relativ zu den großen adsorbierten Mengen kleine Abweichung hat jedoch auf den Verlauf der Isothermen keinen wesentlichen Einfluß.

12. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Bei einer reinen, unter Stickstoff erzeugten Silberoberfläche werden die Gase N_2, CH_4, C_2H_4, C_6H_6, und C_3H_8 bei der Temperatur 20° C nicht in dem meßbaren Betrage von 0,4 cmm adsorbiert. Dieser Befund, der unter einwandfreien Versuchsbedingungen für die Beobachtung einer Adsorption festgestellt wurde, steht im Einklang mit bisherigen Beobachtungen.[30]) Bei N_2 findet eine beobachtbare Adsorption selbst bei —60° C nicht statt. Ebensowenig konnte eine zeitliche Bindung dieser Gase beobachtet werden. Im Gegensatz zu obigen Resultaten wird Wasserstoff von Silber bei 20° C und einem Druck von 0,115 mm Hg in einer Menge von 1,8 cmm irreversibel gebunden, jedoch konnte auch in diesem Fall eine weitergehende allmähliche

[29]) J. Reckers, loc. cit.

[30]) Scheel und Heuse, loc. cit.
I. Langmir, Journ. Amer. Chem. Soc. 40. 1361, 1918.
F. Durau und A. Horn, Z. f. Phys. 98, 198, 1935.
F. Durau und H. Franßen, loc. cit.
J. Reckers, Diss. Münster.

Bindung in mehreren Stunden nicht festgestellt werden, sondern es stellte sich schon nach wenigen Minuten ein in den Grenzen der Beobachtungsmöglichkeit festes Gleichgewicht ein. Dabei war eine Druckänderung von 0,001 mm Hg am Piranimanometer zu erkennen. Diese Bindung von H_2 am Ag ist überraschend, da eine vorzugsweise Bindung von Wasserstoff an Silber bisher nicht beobachtet wurde,[31]) abgesehen von einer Bemerkung von O. Schmidt,[32]) der von einer geringen vorzugsweisen Bindung von H_2 spricht, die aber noch in den Fehlergrenzen liegen soll. Immerhin ist auch hier die Menge gebundenen Wasserstoffs klein und reicht höchstens aus, um etwa 1,5 % der abgeschätzten Oberfläche, die sicher einige Male kleiner ist als die wahre Oberfläche, zu bedecken. Eine regelmäßige Anordnung des Wasserstoffs in das Oberflächengitter des Silbers[33]) kann wegen der geringen aufgenommenen Gasmenge nicht vorhanden sein. Diese Schlüsse bedürfen jedoch einer Nachprüfung, da zu bedenken ist, daß beim Fräsen Spuren von Eisen des Fräsers in das Silber hineingelangten. Orientierende Versuche zeigten jedoch, daß H_2 von einem unter N_2 hergestellten Eisenpulver in nicht meßbarem Betrage aufgenommen wurde, wobei die Messungen bei einem Druck von ca. 185 mm Hg, der an einem gewöhnlichen Manometer festgestellt wurde, ausgeführt wurden. Bei der Temperatur 0° C setzt bei dem Kohlenwasserstoff C_3H_8 eine schwache Adsorption durch das Silberpulver ein, die bis zu etwa —60° C beobachtet wurde und mit fallender Temperatur anwuchs. Diese adsorbierte Menge ist bei —60° C mit 3,2 cmm bei 0,110 mm Hg als gering anzusehen. Zum Vergleich der absorbierten Mengen mit der Langmuirschen Theorie[34]) wurde die Oberfläche des benutzten Silberpulvers nach unten abgeschätzt. Mehrere Male wurde die in der Gewichtseinheit vorhandene Teilchenzahl bestimmt, indem mehrere Tausend Teilchen abgezählt und gewogen wurden. Unter der Annahme, daß die Silberteilchen Kugelgestalt haben, errechnet man mit dem spez. Gewicht des Silbers, bei Benutzung von s = 10,2, die kleinstmögliche Oberfläche zu 6500 cm^2. Das Aussehen der zerklüfteten Silberkörner deutete auf eine vielmals größere Oberfläche hin. Diese Fläche kann von der größten festgestellten Menge adsorbierten Propans zu 4,2 % bedeckt werden, während der Messung noch Bedeckungen von 0,5 % zugänglich waren. Dabei ist als Dichte des fl. Propans s = 0,58 bei —44,5° C benutzt und als Flächenbedarf eines Propanmoleküls das Quadrat mit der Kantenlänge

---

31) F. Durau, Z. f. Phys. 37. 419. 1926.

32) O. Schmidt, Z. f. phys. Chem. 133. 263. 1928.

33) L. H. Germer, Z. f. Phys. 54. 408. 1929.
E. Rupp, Z. f. Elektrochem. 35. 586. 1929.

34) I. Langmuir, loc. cit.

des Durchmessers dieses Moleküls angesetzt worden. Dieser Durchmesser wurde nach der Formel [35]) berechnet

$$d = 1{,}326 \sqrt[3]{\frac{M}{s}} \cdot 10^{-8} \text{ cm}$$

Ebenso wurde beim Wasserstoff verfahren, wobei als Dichte s = 0,07 benutzt wurde. Ueber das Gesetz zwischen Druck und adsorbierter Menge kann wegen der kleinen Adsorption, die noch von den Meßfehlern zu sehr beeinflußt wird, nichts Bestimmtes ausgesagt werden.

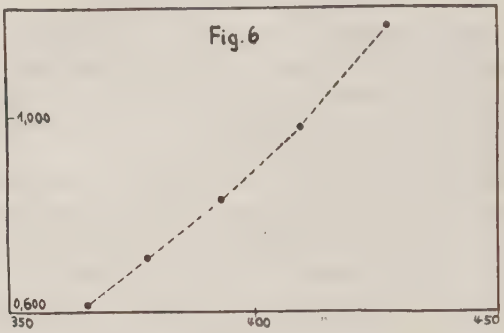
Bei der Verwendung von in Kugeln hergestellten Bleichlorids als Adsorbens wird Propan bis zu Temperaturen von —39,2° C rein adsorbiert. Dabei besteht zwischen Druck und adsorbierter Menge Proportionalität. Die von der Formel

$$\frac{a}{n} = D\, e^{\frac{P}{RT}} \quad [36])$$

geforderte Proportionalität zwischen adsorbierter Menge und Dichte ist also, wie auch Fig. 5 zeigt, erfüllt. In der Gleichung bedeuten n die Moldichte des Gases, a die zugehörige adsorbierte Menge im Mol, D das Produkt O. d, P das Adsorptionspotential, R die allgemeine Gaskonstante und T die absolute Temperatur, bei der die Adsorption gemessen wurde. O ist die Oberfläche des Adsorbens und d die Dicke des Adsorptionsraumes oder Reichweite der zur Adsorption führenden Kräfte. Trägt man nach obiger Formel log. $\frac{a}{n}$ gegen $\frac{1}{T}$ auf, so müssen sich die erhaltenen Punkte durch eine Gerade verbinden lassen, deren Achsenabschnitt auf der log $\frac{a}{n}$ -Achse gleich log D und deren Steigungsmaß gleich $\frac{P}{R}$ - log e ist. Die Ermittlung der Geraden gestattet also die Berechnung von P und auch von d, wenn Aussagen über die Größe der adsorbierenden Oberfläche gemacht werden können. Aus den einzelnen Isothermen ist nun für die Punkte, für welche gute Proportionalität besteht, der Quotient $\frac{A}{p}$ errechnet, gemittelt und in $\frac{a}{n}$ umgerechnet worden. Letztere Werte ergeben mit den entsprechenden Temperaturen T die benutzten Kurvenpunkte zur Prüfung obiger Formel. In Fig. 6 sind diese Koordinaten eingezeichnet, wobei in vertikaler Richtung log $\frac{a}{n}$, in horizontaler $\frac{1}{T} \cdot 10^5$ aufgetragen ist. Die markierten Punkte lassen sich nur annähernd durch eine Gerade erfassen, zeigen vielmehr in ihrer Verbindung eine regelmäßige Krümmung. Obwohl die Temperaturmessungen mit einem Thermometer ausgeführt worden waren, das mit einem von der P.T. Reichsanstalt

[35]) Herzfeld in Müller-Pouillet.
[36]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation, Leipzig 1920.

geeichten Pentanthermometer mehrmals verglichen worden war, muß doch noch der strenge Nachweis geliefert werden, daß die fehlerhafte Temperaturbestimmung für diese Krümmung nicht



verantwortlich gemacht werden kann, da, wie erwähnt, die Skalenangaben der Thermometer nicht konstant waren. Immerhin erscheint es lohnend zu sein, die Größen P und d durch Annäherungsgerade zu ermitteln. Durch Zusammenfassung von je 2 Punkten sind die Werte von P und d berechnet. Die Werte schwanken gemäß der Fig. 6 zwischen $P = 3500$ und $P = 5200$ $^{cal}/_{Mol}$. Für d wurde der Mittelwert 10^{-7} erhalten, wobei die Einzelwerte zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ bis $0{,}1 \cdot 10^{-7}$ lagen, falls man die geometrisch bestimmte Oberfläche

$$O = 21{,}2 \cdot 10^3 \text{ cm}^2,$$

die wie nachgewiesen [37]) zu klein ist, zu Grunde legte. Wurde der nach der Methode von Paneth und Vorwerk gefundene Wert

$$O = 35{,}9 \cdot 10^5 \text{ cm}^2$$

der Berechnung der Dicke der Adsorptionsschicht zu Grunde gelegt, so wurde als Mittelwert $d = 4 \cdot 10^{-10}$ cm erhalten, die Einzelwerte lagen in dem Bereich $2 \cdot 10^{-9}$ bis $5 \cdot 10^{-11}$. Bis auf einen einzigen Wert sind die Zahlen für die Adsorptionswärmen gleich oder kleiner als der Wert 4700 $^{cal}/_{Mol}$ für die Verdampfungswärme des Propans. Die Abnahme der Adsorptionswärmen mit zunehmender Temperatur ist analog der entsprechenden Aenderung der Verdampfungswärme. Die starke Aenderung von d, die mit geringeren entsprechenden Aenderungen von P verknüpft ist, entspricht der Stellung dieser Variablen in der obigen Adsorptionsgleichung. Für die Berechnung von d ist also eine exakte Festlegung der Adsorptionsisothermen erforderlich. Die Frage nach der strengen Gültigkeit obiger Formel muß durch weitere Messungen gelöst werden.

[37]) F. Durau und G. Tschoepe, loc. cit.

Legt man die geometrisch und radioaktiv bestimmten Oberflächen des Bleichlorids und als Dichte des fl. Propans s = 0,58 bei —44,5° C zu Grunde, so reicht die bei —39,2° C und p = 2,73 mm Hg gefundene adsorbierte Menge von Propan hin, um diese Oberflächen zu 25,6 % bzw. 0,15 % zu bedecken. Die zur Verfügung stehenden adsorbierenden Flächen werden also bei Drucken bis 3 mm Hg nicht mit einer monomolekularen Schicht bedeckt.

13. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Fräsapparatur beschrieben, die auf Hochvakuum ausgepumpt werden kann und die Herstellung eines Silberpulvers in strömendem Stickstoff gestattet.

2. An einem so hergestellten Silberpulver werden an einer Metallapparatur, in der Fett- und Quecksilberdämpfe vermieden worden sind, Adsorptionsmessungen bis zu Drucken von $2 \cdot 10^{-1}$ mm Hg und Temperaturen bis —60° C ausgeführt, wobei diese Messungen durch Blindversuche korrigiert werden. Die Gase N_2, C_2H_4, C_2H_6, C_3H_8, werden vom Silberpulver rein adsorbiert. Bei 20° C ist die Adsorption dieser Gase unmeßbar klein. H_2 wird bei 20° C in sehr geringem Betrage irreversibel gelöst. Während N_2 auch bei —60° C nicht adsorbiert wird, bindet das Silberpulver bei dieser Temperatur und p = 0,110 mm Hg 3,2 cmm Propan. Legt man die durch Auszählen der Silberkörner gefundene und damit sicher zu klein bestimmte Oberfläche zu Grunde, so reicht diese Menge höchstens hin, um 4,2 % der Oberfläche des Adsorbens zu bedecken, wobei eine Oberflächenbedeckung von 0,5 % meßbar war.

3. An einem Adsorbens, das aus Kugeln aus Bleichlorid bestand und über dessen Oberflächengröße Aussagen gemacht werden können, sind Adsorptionsmessungen mit C_3H_8 angestellt worden, die durch Blindmessungen korrigiert werden. C_3H_8 wird von $PbCl_2$-Kugeln rein adsorbiert. Dabei besteht bei den untersuchten Temperaturen Proportionalität zwischen Druck und adsorbierter Menge. Die größte gefundene Bedeckung der Oberfläche des Adsorbens beträgt bei geometrisch ermittelter Oberfläche 25,6 %, bei radioaktiv bestimmter Oberfläche 0,15 %. Die meßbare Bedeckung betrug 0,4 % bzw. 0,002 %.

4. Die Formel $a = n D e^{\frac{P}{RT}}$ wird diskutiert und Werte für die Adsorptionswärmen und die Reichweite der Adsorptionskräfte berechnet.

Die vorliegende Untersuchung wurde im Physikalischen Institut der Universität Münster ausgeführt. Für die Mittel, die die Helmholtz-Gesellschaft zur Verfügung stellte, spreche ich ihr meinen ergebensten Dank aus.

Für die kostenlose Ueberlassung der für die Versuche erforderlichen flüssigen Luft bin ich der Bergwerksgesellschaft Hibernia, Wanne-Eickel, zu Dank verpflichtet. Ferner danke ich der Provinzialstiftung, Westfalen, sowie der Jagor-Stiftung, die je ein Transportgefäß für flüssige Luft zur Verfügung stellten. Vor allem aber gilt mein Dank Herrn Priv.-Doz. Dr. F Durau, der diese Arbeit angeregt und ihr ein steter Förderer gewesen ist.

Lebenslauf.

Am 11. August 1911 wurde ich, Josef Hülsermann, zu Erle bei Buer als Sohn des Bäckermeisters Hermann Hülsermann geboren und besuchte nach der Uebersiedlung meiner Eltern nach Brüggen (Ndrh.) die dortige Volksschule von 1917—1923. An der Realschule zu Dülken erwarb ich die Obersekundareife, um dann mit meinen Eltern nach Gelsenkirchen zu ziehen, wo ich bis zum Abschluß der Reifeprüfung Ostern 1931 die Hammerschmidt-Oberrealschule besuchte.

Von Ostern 1931 studierte ich bis zum S. S. 1935 an der Westf. Wilhelms-Universität zu Münster i. W. Mathematik, Physik, Chemie, Biologie und Philosophie.